

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212406

(P2000-212406A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコト(参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 J 0 0 1
C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42	Z 4 J 0 0 2
18/48		18/48	Z 4 J 0 2 9
18/60		18/60	4 J 0 3 4
63/66		63/66	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-18796

(22) 出願日 平成11年1月27日(1999.1.27)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 松本 弘丈

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 仁木 章博

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル系エラストマー

(57) 【要約】

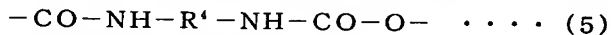
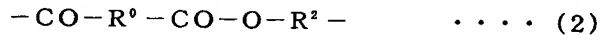
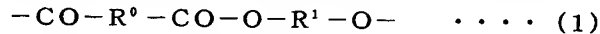
【課題】 ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での圧縮永久ひずみに優れたエステル系エラストマーを提供する。

【解決手段】 結晶性芳香族ポリエステル成分を構造中に有し、23℃における貯蔵弾性率が $1 \times 10^7 \sim 6 \times 10^7$  Paであり、かつ、160℃における貯蔵弾性率が $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$  Paである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性芳香族ポリエステル成分を構造中に有し、23℃における貯蔵弾性率が $1 \times 10^7 \sim 6 \times 10^7$  Paであり、かつ、160℃における貯蔵弾性率が $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$  Paであることを特徴とするエステル系エラストマー。

【請求項2】 一般式(1)で表される短鎖ポリエステル成分及び一般式(2)で表される長鎖ポリエステル成分\*



(式中、 $\text{R}^0$ は炭素数6～12の2価の炭化水素基を示し、 $\text{R}^1$ は炭素数2～8のアルキレン基を示し、 $\text{R}^2$ は $-\text{R}-\text{O}-$ (式中、 $\text{R}$ は炭素数2～8のアルキレン基を示す)で表される繰り返しから構成され、数平均分子量が500～5000である成分を示す。 $\text{R}^3$ は炭素数2～8のアルキレン基を示し、 $\text{R}^4$ は炭素数2～15のアルキレン基、フェニレン基、又は、メチレン基とフェニレン基とが結合したものを示す)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟性と高温での機械的特性、特に高温における圧縮永久ひずみに優れたエステル系エラストマーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境問題への意識の高まりから、様々な産業分野においてリサイクル可能な素材への代替の動きが加速されている。ゴム素材としては熱可塑性エラストマー(TPE)が古くから注目されており、自動車、各種工業等の分野において、様々な用途で用いられるようになっている。

【0003】その中で、ポリエステル系エラストマー

(TPEE)は機械的強度、耐熱性、耐摩耗性、耐屈曲疲労性等に優れており、自動車分野を中心として幅広い産業分野で用いられている。ところが、TPEEには、①硬度が通常のゴムよりも高く柔軟性に欠ける、②大変形時・高温時の圧縮永久ひずみが大きく耐へたり性に欠けるといった欠点があり、その改良が望まれている。

【0004】TPEEに柔軟性を付与する場合、物理的架橋を担うハードセグメント成分の割合を減らすことが必要であり、このような方法が、例えば特開平2-88632号公報で提案されている。しかしながら、ハードセグメント成分のブロック性が低下し、その結果、融点が低下し高温での機械的特性が低下するという問題点があった。耐へたり性についても、その重合度を上げることによって改良する技術が、例えば特開昭52-121699号公報に開示されているが限界があり、耐へたり性と柔軟性とを両立させることは不可能であった。

\*分の繰り返しから構成され、前記短鎖ポリエステル成分が50～95重量%であり、前記長鎖ポリエステル成分が50～5重量%であるポリエステル系共重合体(A)100重量部に対して、一般式(3)で表される繰り返し単位から構成されるポリエーテル(B)50～500重量部並びにイソシアネート成分(C)10～100重量部が添加されてなることを特徴とする請求項1記載のエステル系エラストマー。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での圧縮永久ひずみに優れたエステル系エラストマーを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のエステル系エラストマーは、結晶性芳香族ポリエステル成分を構造中に有し、23℃における貯蔵弾性率が $1 \times 10^7 \sim 6 \times 10^7$  Paであり、かつ、160℃における貯蔵弾性率が $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$  Paであることを特徴とする。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明のエステル系エラストマーは、結晶性芳香族ポリエステル成分をハードセグメントとする熱可塑性エラストマーであり、ソフトセグメントについては特に限定されない。

【0009】本発明のエステル系エラストマーは、23℃における貯蔵弾性率が $1 \times 10^7 \sim 6 \times 10^7$  Paであり、かつ、160℃における貯蔵弾性率が $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$  Paである。

【0010】上記23℃における貯蔵弾性率が、 $1 \times 10^7$  Paより小さくなると十分な機械的強度が得られず、 $6 \times 10^7$  Paより大きくなると柔軟性が不十分となる。好ましくは $2 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7$  Paである。

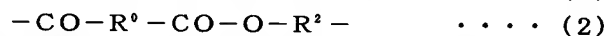
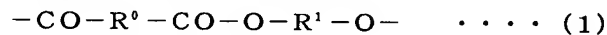
また、上記160℃における貯蔵弾性率が、 $2 \times 10^6$  Paより小さくなると高温において機械的強度が低下し、 $5 \times 10^7$  Paより大きくなると成形性に問題が生じる。好ましくは $5 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7$  Paである。

【0011】上記23℃における貯蔵弾性率が、 $1 \times 10^7 \sim 6 \times 10^7$  Paの範囲にあっても、160℃での貯蔵弾性率が $2 \times 10^6$  Paより小さい場合は高温において機械的強度が低下し、 $5 \times 10^7$  Paより大きい場合は成形性に問題が生じる。一方、上記160℃での貯蔵弾性率が $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$  Paの範囲にあっても、23℃での貯蔵弾性率が $1 \times 10^7$  Paより小さい

場合は十分な機械的強度が得られず、 $6 \times 10^7$  Pa より大きい場合は十分な柔軟性が得られない。従って、23℃及び160℃における貯蔵弾性率が、それぞれ上記範囲を満足することによって、柔軟性と高温での機械的強度が共に優れたエステル系エラストマーを提供する。

【0012】上記貯蔵弾性率は、粘弾性スペクトロメーター（例えば、レオメトリックサイエンティフィックエフイー社製「RSA-II」）によって測定される値である。尚、上記貯蔵弾性率は、0.5mm厚×3mm幅の試験片を使用して、測定温度-100～200℃、昇温速度3℃/分、周波数1.6Hzの条件下で測定される。

【0013】本発明のエステル系エラストマーは、上記23℃における貯蔵弾性率と160℃における貯蔵弾性率の両方を満たすものであれば、特に限定されないが、例えば、ポリエステルーポリエーテル共重合エラストマー、ポリエステルーポリラクトン共重合エラストマー、ポリエステルーポリカーボネート共重合エラストマー、ポリエステルーポリエステル共重合エラストマー等が挙\*



【0017】式中、 $\text{R}^0$ は炭素数6～12の2価の炭化水素基を示し、 $\text{R}^1$ は炭素数2～8のアルキレン基を示し、 $\text{R}^2$ は $-\text{R}-\text{O}-$ （式中、 $\text{R}$ は炭素数2～8のアルキレン基を示す）で表される繰り返しから構成され、数平均分子量が500～5000である成分を示す。

【0018】上記ポリエステル系共重合体（A）としては、例えば、芳香族ジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体、低分子量ジオール並びにポリエーテルを反応させることによって得られる、公知のポリエーテルエラストマーが使用可能である。

【0019】上記芳香族ジカルボン酸及びそのエステル形成誘導体としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、オルソフタル酸ジメチル、ナフタレンジカルボン酸ジメチル、パラフェニレンジカルボン酸ジメチル等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0020】上記低分子量ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0021】上記ポリエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ1,3-プロピレングリコール、ポリ1,2-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等が

\*げられ、これらの中でもポリエステルーポリエーテル共重合エラストマーが好ましい。

【0014】本発明のエステル系エラストマーとしては、特に一般式（1）で表される短鎖ポリエステル成分及び一般式（2）で表される長鎖ポリエステル成分の繰り返しから構成され、前記短鎖ポリエステル成分が50～95重量%、前記長鎖ポリエステル成分が50～5重量%であるポリエステル系共重合体（A）と、一般式（3）で表される繰り返し単位から構成されるポリエーテル（B）とのブロック共重合体であって、ポリエステル系共重合体（A）及びポリエーテル（B）が一般式（4）又は（5）で表されるイソシアネート成分（C）によって結合されたものが好ましい。

【0015】上記ポリエステル系共重合体（A）は、一般式（1）で表される短鎖ポリエステル成分及び一般式（2）で表される長鎖ポリエステル成分の繰り返しから構成される。

【0016】

挙げられる。中でも、機械的特性、耐侯性に優れる点からポリテトラメチレングリコールが好ましく、ポリテトラメチレングリコールの市販品としては、例えば、BASF社製「PTHF」、三菱化成社製「PTMG」等が挙げられる。

【0022】上記ポリエーテルは、数平均分子量500～5,000のものをを用いることが好ましく、より好ましくは、数平均分子量500～2,000のものである。数平均分子量が500未満では、得られるポリエステル系共重合体（A）のブロック性が低下して融点が低くなり、エステル系エラストマーの高温での機械強度が低くなる。また、数平均分子量が5,000を超える場合は、後述のポリエーテル（B）との相溶性が低いためエステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエステル系エラストマーが得られない。

【0023】上記ポリエステル系共重合体（A）のソフトセグメントとしては、低温での柔軟性及び耐久性に優れる点から、脂肪族ポリエーテル及び／又は脂肪族ポリエステルが好ましい。上記脂肪族ポリエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等が挙げられ、上記脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリカプロラクトン、ポリブチレンアジペート等が挙げられる。

【0024】上記ポリエステル系共重合体（A）の構成成分中、短鎖ポリエステル成分の占める割合は50～95重量%であり、好ましくは70～90重量%である。短鎖ポリエステル成分が50重量%未満の場合は、ポリエステル系共重合体（A）の融点が低く、エステル系エ

10

30

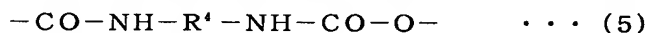
40

50

ラストマーの高温での機械強度に悪影響を与える。また、95重量%を超える場合は、後述のポリエーテル(B)との相溶性が低いため、得られるエステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のものが得られない。

【0025】上記ポリエステル系共重合体(A)は公知の方法によって重合することが可能である。具体的には、芳香族ジカルボン酸及びそのエステル形成誘導体をポリエーテル及び過剰の低分子量ジオールと共に触媒の存在下で200℃に加熱してエステル交換反応を行い、引き続き、減圧下240℃で重縮合反応を行うことにより、ポリエステル系共重合体(A)を得ることができる。

【0026】本発明で用いられるポリエーテル(B)は、一般式(3)で表される繰り返しから構成される。このようなポリエーテル(B)としては、例えば、上記ポリエステル系共重合体(A)を構成するものと同様のポリエーテルが好適に用いられる。



式中、R'は炭素数2～15のアルキレン基、フェニレン基、又は、メチレン基とフェニレン基とが結合したものを示す。

【0031】尚、上記ポリエステル系共重合体(A)の末端官能基がカルボキシル基の場合は、一般式 $-CO-NH-R'-NH-CO-$ (式中、R'は炭素数2～15のアルキレン基、フェニレン基、又は、メチレン基とフェニレン基とが結合したものを示す)で表されるジイソシアネート化合物によって結合される部分も少量含まれると考えられる。

【0032】上記ジイソシアネート化合物としては、同一分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物であればその構造は特に限定されず、生成したエステル系エラストマーの流動性を保つ範囲で3個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いてもよい。

【0033】上記ジイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；1, 2-エチレンジイソシアネート、1, 3-プロピレンジイソシアネート、1, 4-ブタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加した4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0034】本発明のエステル系エラストマーは、ポリエステル系共重合体(A)、ポリエーテル(B)及びイソシアネート成分(C)を熔融混合することによって得

\*【0027】 $-R^3-O- \cdots (3)$

式中、R<sup>3</sup>は炭素数2～8のアルキレン基を示す。

【0028】上記イソシアネート成分(C)によって結合されたエステル系エラストマーを得るには、ポリエステル系共重合体(A)及びポリエーテル(B)と、一般式 $OCN-R'-NCO$ (式中、R'は炭素数2～15のアルキレン基、フェニレン基、又は、メチレン基とフェニレン基とが結合したものを示す)で表されるジイソシアネート化合物とを反応させればよい。

10 【0029】上記ポリエステル系共重合体(A)及びポリエーテル(B)は、通常、両末端に水酸基を有するが、両末端の一部にカルボキシル基を有してもよい。このとき、ジイソシアネート化合物と反応する末端官能基が両方とも水酸基の場合は一般式(4)で表されるイソシアネート成分(C)を、一方が水酸基でもう一方がカルボキシル基の場合は一般式(5)で表されるイソシアネート成分(C)を用いることが好ましい。

\*【0030】

られる。上記ポリエーテル(B)の配合量は、ポリエステル系共重合体(A)100重量部に対して50～500重量部が好ましく、より好ましくは100～300重量部である。また、上記イソシアネート成分(C)の配合量は、ポリエステル系共重合体(A)100重量部に対して10～100重量部が好ましく、より好ましくは30～70重量部である。

30 【0035】上記ポリエーテル(B)の配合量が50重量部未満では、23℃での貯蔵弾性率が $6 \times 10^7$  Paより大きくなりエステル系エラストマーに十分な柔軟性が得られず、さらに160℃での貯蔵弾性率が $5 \times 10^7$  Paより大きくなり成形性が低下する。また、上記ポリエーテル(B)の配合量が500重量部を超えると、23℃での貯蔵弾性率が $1 \times 10^7$  Paより小さくなり十分な機械的強度が得られない。

40 【0036】上記イソシアネート成分(C)の配合量が、10重量部未満ではエステル系エラストマーが高分子量体にならず、160℃での貯蔵弾性率が $2 \times 10^6$  Paより小さくなり高温における機械的強度が低くなる。さらに23℃での貯蔵弾性率が $1 \times 10^7$  Paよりも小さくなり機械的強度が低くなることもある。また、上記イソシアネート成分(C)の配合量が、100重量部を超えると23℃での貯蔵弾性率が $6 \times 10^7$  Paより大きくなりエステル系エラストマーが柔軟性に劣ったものとなる。

50 【0037】上記ポリエステル系共重合体(A)、ポリエーテル(B)及びイソシアネート成分(C)の反応に押出機を用いることができる。押出機を用いる場合は押出温度180～260℃が好ましく、より好ましくは200～240℃である。押出温度が、180℃未満に

るとポリエステル系共重合体(A)が溶融しないため反応が困難であり、260℃を超えるとポリエステル系共重合体(A)及びイソシアネート成分(C)が分解し、十分な強度のエステル系エラストマーが得られなくなる。

【0038】上記イソシアネート化合物(C)は、ポリエステル系共重合体(A)とポリエーテル(B)との混合物が溶融し均一な状態になった後で供給することが好ましい。ここで均一な状態とは、溶融した混合物が透明になっている状態をいう。このような透明な状態は、ポリエステル系共重合体(A)の融点よりも十分高い温度、好ましくは180℃以上、より好ましくは200℃以上で5秒間以上溶融混合することによって得られる。

【0039】上記以外の混合方法、例えば、上記ポリエステル系共重合体(A)、ポリエーテル(B)及びイソシアネート化合物(C)を同時に供給して混合する方法では、(A)、(B)及び(C)の反応性の違いから不均一な反応が起こり、十分な機械的強度を有するエステル系エラストマーが得られない。

【0040】また、ポリエステル系共重合体(A)とイソシアネート化合物(C)とを混合した後で、ポリエーテル(B)を供給して溶融混合する方法や、ポリエーテル(B)とイソシアネート化合物(C)とを混合した後で、ポリエステル系共重合体(A)を供給して溶融混合する方法では、同様に十分な機械的強度を有するエステル系エラストマーが得られない。

【0041】上記押出機は、攪拌、混合のよさを考慮すると、同方向回転型二軸押出機又は異方向回転型二軸押出機がより好ましく、さらに好ましくは同方向回転かみ合い型二軸押出機である。上記溶融混合温度の制御は、押出機のシリンダー温度設定によって行なうことができる。

【0042】上記ポリエステル系共重合体(A)及びポリエーテル(B)と、ジイソシアネート化合物(C)との溶融混合時に触媒を用いることができる。上記触媒としては、例えば、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリエチレンアミン、ジエチレンアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、オクチル酸金属塩、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、酢酸カルシウム、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0043】本発明のエステル系エラストマーには、安定剤が使用されてよく、安定剤としては、例えば、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3, 9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-

1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-*t*-ブチル- $\alpha$ -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-*p*-クメニルビス(*p*-ノニルフェニル)ホスファイト、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル3, 3'-チオジプロピオネート等の熱安定剤などが挙げられる。

【0044】本発明のエステル系エラストマーには、製造時又は製造後に実用性を損なわない範囲で、繊維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機物、高級脂肪酸塩等の添加剤を添加してもよい。

【0045】上記繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化けい素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等の無機繊維；アラミド繊維等の有機繊維等が挙げられる。上記無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等が挙げられる。上記難燃剤としては、例えば、ヘキサブロモシクロデカン、トリス(2, 3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブロモフェニルアルルエーテル等が挙げられる。

【0046】上記紫外線吸収剤としては、例えば、*p*-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン等が挙げられる。

【0047】上記帯電防止剤としては、例えば、N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等が挙げられる。上記無機物としては、例えば、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素等が挙げられる。上記高級脂肪酸塩としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0048】本発明で得られるエステル系エラストマーには、その他の熱可塑性樹脂、ゴム成分を混合してその性質を改質して使用してもよい。上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル等が挙げられる。

【0049】上記ゴム成分としては、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体(EPM、EPDM)、ポリクロロブレン、ブチルゴム、アクリルゴム、

10

20

30

40

50

シリコーンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0050】上記エステル系エラストマーは、一般に用いられるプレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形等の成形法によって成形体とすることができる。成形温度はエステル系エラストマーの融点、成形方法によって異なるが160～280℃が好ましい。成形温度が、160℃未満であると、エステル系エラストマーの流動性が低いので均一な成形体を得られず、280℃を超えると、エステル系エラストマーが分解し、強度が十分な成形体を得ることができない。

【0051】本発明のエステル系エラストマーを用いて得られた成形体は、例えば、自動車部品、電気・電子部品、工業部品、スポーツ用品、メディカル用品等に好適に用いられる。

【0052】上記自動車部品としては、例えば、等速ジョイントブーツ、ラックアンドオピニオンブーツ等のブーツ類；ボールジョイントシール；安全ベルト部品；バンパーフェイス；エンブレム；モール等が挙げられる。上記電気・電子部品としては、例えば、電線被覆材、ギア類、ラパースイッチ、メンブレンスイッチ、タクトスイッチ、Oリング等が挙げられる。上記工業部品としては、例えば、油圧ホース、コイルチューブ、シール材、パッキン、Vベルト、ロール、防振制振材料、ショックアブソーバー、カップリング、ダイヤフラム等が挙げられる。

【0053】上記スポーツ用品としては、例えば、靴底、球技用ボール等が挙げられる。上記メディカル用品としては、例えば、メディカルチューブ、輸血パック、カテーテル等が挙げられる。さらに、上記用途の他、弾性繊維、弾性シート、複合シート、ホットメルト接着剤、他の樹脂とのアロイ用素材等としても好適に用いることができる。

#### 【0054】

【作用】従来のエステル系エラストマーは、構成成分の相溶性が不十分であるため、反応させることが困難であった。しかし、本発明のエステル系エラストマーは、ハードセグメント成分である短鎖ポリエステルにソフトセグメント成分であるポリエーテルを共重合させることによって得られるポリエステル系共重合体(A)と、ソフトセグメント構成成分であるポリエーテル(B)とを用いることによって、相溶性が向上するため反応性が優れるものと推定される。この結果、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分とのブロック性の高いエステル系エラストマーが得られる。

【0055】本発明のエステル系エラストマーにおいては、短鎖ポリエステル成分によって形成される結晶が架橋点を構成することにより、エラストマーとしての特性

を示す。特に、上記エステル系エラストマーは、分子中に短鎖ポリエステル成分リッチな部分とポリエーテル成分リッチな部分とから構成されており、従来の同程度の柔軟性を示すエステル系エラストマーよりも短鎖ポリエステル成分が結晶し易くなるため、強固な架橋点が形成される。さらに、ポリエーテル成分リッチな部分が存在することにより、架橋点間分子量が増大するため。その結果、本発明のエステル系エラストマーは、特定の貯蔵弾性率を有することができ、柔軟性に富み高温での機械的特性に優れたエラストマーとなる。

#### 【0056】

【発明の実施の形態】以下に実施例を掲げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0057】ポリエステル系共重合体(A)の調製

テレフタル酸ジメチル100重量部、1,4-ブタンジオール102重量部、数平均分子量約1,000のポリテトラメチレングリコール(BASF社製「PTFH1000」)48重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.3重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.3重量部、及び、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。上記エステル交換反応の進行は留出するメタノール分量を計量することにより確認した。エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は20分で2mmHg以下の減圧度に達した。この状態で20分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル系共重合体(A)160重量部が得られた。

【0058】(実施例1)このポリエステル系共重合体(A)100重量部、数平均分子量約1000のポリテトラメチレングリコール(B)(BASF社製「PTFH1000」)120重量部、及び、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(C)40重量部を、二軸押出機(ベルストルフ社製 L/D=40)を用いてシリンダー温度を全て220℃に設定して熔融混合(滞留時間230秒)し、エステル系エラストマーのペレットを得た。得られたペレットをプレス成形(プレス温度230℃)することにより、2mm厚のエステル系エラストマーシートを得た。尚、原料の供給は、ポリエステル系共重合体(A)とポリテトラメチレングリコール(B)を押出機の原料供給口から、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(C)を第4シリンダーに設けた注入口から供給した。

【0059】(実施例2)ポリテトラメチレングリコール(B)の使用量を100重量部及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(C)の使用量を30重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして2mm厚のエ



ステル系エラストマーシートを得た。

【0060】(実施例3) ポリテトラメチレングリコール(B)の使用量を100重量部及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(C)の使用量を20重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして2mm厚のエステル系エラストマーシートを得た。

【0061】(比較例1) テレフタル酸ジメチル100重量部、1, 4-ブタンジオール102重量部、数平均分子量約1, 000のポリテトラメチレングリコール(B) (BASF社製「PTFH1000」) 170重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.3重量部、安定剤として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン0.3重量部、及び、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。上記エステル交換反応の進行は留出するメタノール分量を計量することにより確認した。エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は20分で2mmHg以下の減圧度に達した。この状態で6時間重縮合反応を行った結果、白色のエステル系エラストマー283重量部が得られた。得られたエステル系エラストマーをプレス成形(プレス温度230℃)することにより、2mm厚のエステル系エラストマーシートを得た。

【0062】(比較例2) 数平均分子量約1, 000のポリテトラメチレングリコール(B) (BASF社製「PTFH1000」) を全く使用しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系共重合体110重量部を得た。このポリエステル系共重合体100重量部、数平均分子量約1, 000のポリテトラメチレングリコール(B) (BASF社製「PTFH1000」) 110重量部、及び、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(C) 42重量部を、二軸押出機(ベルストルフ社製 L/D=40)を用いてシリンダー温度を全て220℃に設定して熔融混合(滞留時間200\*

\*秒) したが、エステル系エラストマーのペレットは得られなかった。

【0063】(比較例3) エステル系エラストマーとして東レ・デュボン社製「ハイトレル4047」を用いて、プレス温度230℃でプレス成形して2mm厚のエステル系エラストマーシートを得た。

【0064】(比較例4) エステル系エラストマーとして東レ・デュボン社製「ハイトレル4275JB」を用いて、プレス温度230℃でプレス成形して2mm厚のエステル系エラストマーシートを得た。

【0065】上記実施例及び比較例で得られたエステル系エラストマーシートについて下記項目の評価を行い、その結果を表1に示した。

#### (1) 貯蔵弾性率

レオメトリックサイエンティフィックエフィー社製粘弾性スペクトロメーター「RSA-II」を使用して、23℃及び160℃で測定された。尚、貯蔵弾性率の測定は、0.5mm厚×3mm幅の試験片を使用して、測定温度-100～200℃、昇温速度3℃/分、周波数1.6Hz、ひずみ0.001%の条件下で行った。

#### (2) ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、融点

示差走査熱量計(ティーエーインスツルメント社製「DSC2920」)を用いて、昇温速度10℃/分で測定を行った。

#### (3) 表面硬度

JIS K 6301に準拠し、A型バネにより23℃で測定した。

#### (4) 引張特性

JIS K 6301に準拠し、室温における引張強さ及び引張伸びを測定した。

#### (5) 圧縮永久ひずみ

JIS K 6301に準拠して、100℃において圧縮ひずみ量25%で測定した。

#### 【0066】

#### 【表1】

	貯蔵弾性率 (10 <sup>7</sup> Pa)		ガラス転移温度 (℃)	融点 (℃)	表面硬度 (JIS A)	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	引張伸び (%)	圧縮永久ひずみ (%) (100℃)
	23℃	160℃						
実施例1	2.0	0.5	-47	195	85	250	1400	54
実施例2	5.0	1.2	-40	200	92	300	1200	48
実施例3	3.0	0.25	-40	185	88	200	1400	58
比較例1	4.0	0.06	-53	155	85	180	1000	100
比較例2	エステル系エラストマーが得られず							
比較例3	8.0	0.2	-43	175	90	190	600	80
比較例4	20.0	3.0	-30	202	99	300	400	55

【0067】本発明のエステル系エラストマーは、以上の構成であり、特定の貯蔵弾性率を有することにより、\*

\*柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での圧縮永久ひずみに優れる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 69/44

C 0 8 G 69/44

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 71/02

77/12

77/12

F ターム (参考) 4J001 DA04 DB05 DC02 DC03 DC05  
EB74 EB75 ED63 ED66 EE57A  
GB16 GC05 JA01 JA04 JA05  
JB21 JB23

4J002 CF10W CH01X CH02X ER006  
FD010 FD050 FD060 FD070  
FD100 FD160 FD200

4J029 AA03 AB05 AC02 AD10 AE17  
BA02 BA03 BA04 BA05 BA08  
BA09 BA10 BF25 CA06 CB04A  
CB05A CB06A CB09A CC05A  
EG09 HA01 HB01 HB03A  
JC152 JE182 KD01 KD07  
KE02 KE05 KH01

20

4J034 BA07 DA01 DA05 DB04 DB07  
DF01 DF12 DF16 DF20 DF21  
DF22 DG02 DG03 DG04 DG06  
DH02 DH05 DH06 DH10 HA01  
HA07 HC03 HC12 HC13 HC17  
HC22 HC46 HC52 HC61 HC64  
HC67 HC71 HC73 JA01 KA01  
KB02 KC07 KC13 KC16 KC17  
KC18 KC23 KD02 KD04 KD05  
KD12 KE01 KE02 PA03 QB14  
QB15 RA02 RA03 RA08 RA09  
RA12 RA14

30